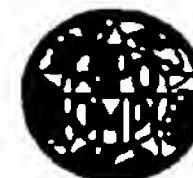


PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 3/091, 3/093, 3/087		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/11887 (43) Date de publication internationale: 25 avril 1996 (25.04.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01347 (22) Date de dépôt international: 13 octobre 1995 (13.10.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/12210 13 octobre 1994 (13.10.94) FR 94/14352 30 novembre 1994 (30.11.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): KOCH, Stéphanie [US/US]; 541 Del Medio Avenue #131, Mountain View, CA 94040 (US). JOUSSE, Didier [FR/FR]; 25, rue Pasteur, F-95320 Saint-Leu-la-Forêt (FR). GY, René [FR/FR]; 6, rue Arthur-Rimbaud, F-93140 Bondy (FR). COURTE-MANCHE, Gilles [FR/FR]; 14, square Port-Royal, F-75013 Paris (FR). (74) Mandataire: BRETON, Jean-Claude; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG). Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.	
(54) Title: SODA-LIME-SILICA GLASS COMPOSITIONS AND USES THEREOF (54) Titre: COMPOSITIONS DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUES ET LEURS APPLICATIONS (57) Abstract A heat-stable glass composition including 45-68 wt. % SiO ₂ , 0-20 wt. % Al ₂ O ₃ , 0-20 wt. % ZrO ₂ , 0-10 wt. % B ₂ O ₃ , 2-12 wt. % Na ₂ O, 3.5-9 wt. % K ₂ O, 1-13 wt. % CaO and 0-8 wt. % MgO, wherein the total content of SiO ₂ , Al ₂ O ₃ and ZrO ₂ oxides is no more than 70 %, the total content of Al ₂ O ₃ and ZrO ₂ oxides is no less than 2 %, the total content of alkaline oxides Na ₂ O and K ₂ O is no less than 8 %, and said composition optionally includes BaO and/or SrO oxides in proportions selected so that 11 % ≤ MgO + CaO + BaO + SrO ≤ 30 %. Said glass composition is useful for making an emissive screen substrate or fireproof glazing. (57) Abrégé L'invention concerne une composition de verre thermiquement stable qui comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes: SiO ₂ 45 à 68 %, Al ₂ O ₃ 0 à 20 %, ZrO ₂ 0 à 20 %, B ₂ O ₃ 0 à 10 %, Na ₂ O 2 à 12 %, K ₂ O 3,5 à 9 %, CaO 1 à 13 %, MgO 0 à 8 %, la somme des teneurs des oxydes SiO ₂ , Al ₂ O ₃ et ZrO ₂ demeurant égale ou inférieure à 70 %, la somme des oxydes Al ₂ O ₃ et ZrO ₂ étant égale ou supérieure à 2 %, la somme des oxydes alcalins Na ₂ O et K ₂ O étant égale ou supérieure à 8 %, ladite composition comprenant éventuellement les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que: 11 % ≤ MgO + CaO + BaO + SrO ≤ 30 %. Cette composition de verre peut être utilisée pour la fabrication de substrat pour écran émissif ou pour celle de vitrage anti-feu.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brazil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

COMPOSITIONS DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUES ET LEURS APPLICATIONS

5

La présente invention a pour objet des compositions de verre aptes à être transformées en ruban de verre dans lequel peuvent être découpées des
10 plaques, et qui résistent bien à la chaleur. Ces plaques peuvent être utilisées pour réaliser des vitrages anti-feu ou servir de substrats pour la fabrication d'écrans plasmas, d'écrans électroluminescents et d'écrans à cathode froide (Field-emission-displays).

Le verre utilisé actuellement pour réaliser de tels substrats est un verre
15 appartenant à la famille des verres silico-sodo-calciques, couramment utilisés pour fabriquer des vitrages destinés aux bâtiments ou aux véhicules automobiles. Si ce type de verre donne globalement satisfaction quant à sa résistance chimique, à la planéité et aux défauts qu'il présente, sa tenue en température laisse parfois à désirer.

20 Lors de la fabrication des écrans émissifs, le substrat est soumis à plusieurs traitements thermiques qui ont pour but de stabiliser les dimensions dudit substrat et de fixer une série de couches de différents composés, tels que des émaux, déposées sur sa surface. La fixation de ces couches d'épaisseurs plus ou moins importantes, nécessite que le substrat soit porté à
25 des températures supérieures à 550°C. Si le coefficient de dilatation du verre silico-sodo-calcique utilisé est du même ordre de grandeur que celui des composés déposés sur sa surface, sa tenue en température est insuffisante et

- 2 -

il est nécessaire de le poser sur une dalle rectifiée lors des traitements thermiques pour éviter toute déformation.

Les verres utilisés pour la fabrication de vitrages anti-feu appartiennent généralement à la famille des verres borosilicates. Ces verres, qui présentent
5 une très bonne résistance à la chaleur et au choc thermique, se caractérisent généralement par un faible coefficient de dilatation. Cette dernière caractéristique ne permet pas de développer dans ces verres de fortes contraintes par trempe thermique, et l'augmentation de leur résistance mécanique par ce moyen s'en trouve limitée.

10 La présente invention se propose de remédier aux limitations qu'impose l'emploi de ces verres connus pour l'une ou l'autre des applications indiquées précédemment.

Ainsi, la présente invention a pour objet une composition de verre permettant de fabriquer une plaque ou un substrat dont la déformation est
15 pratiquement nulle lorsqu'il est soumis à des températures comprises entre 550 et 600°C.

La présente invention a notamment pour objet une composition de verre permettant de fabriquer une plaque au sein de laquelle peuvent s'établir par
20 trempe thermique, des contraintes au moins aussi élevées que celles prenant naissance dans une plaque de verre silico-sodo-calcique ordinaire.

La présente invention a pour objet une composition de verre permettant de fabriquer un substrat dont la déperdition superficielle en ions alcalins soit inférieure à celle observée sur un substrat réalisé à partir d'un verre silico-sodo-calcique ordinaire.

25 La présente invention a également pour objet une composition de verre susceptible d'être fondue et transformée en ruban de verre flotté sur un bain métallique dans des conditions de températures voisines de celles d'un verre silico-sodo-calcique ordinaire.

Ces buts sont atteints grâce à une composition de verre qui comprend
30 les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

- 3 -

SiO ₂	45 à 68 %
Al ₂ O ₃	0 à 20 %
ZrO ₂	0 à 20 %
B ₂ O ₃	0 à 10 %
Na ₂ O	2 à 12 %
K ₂ O	3,5 à 9 %
CaO	1 à 13 %
MgO	0 à 8 %

la somme des teneurs des oxydes SiO₂, Al₂O₃ et ZrO₂ demeurant égale ou inférieure à 70%, la somme des oxydes Al₂O₃ et ZrO₂ étant égale ou supérieure à 2%, la somme des teneurs des oxydes alcalins Na₂O et K₂O étant égale ou supérieure à 8%, ladite composition comprenant éventuellement les
5 oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que :

$$11\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 30\%$$

ladite composition présentant une température inférieure de recuisson (strain point) égale ou supérieure à environ 530°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$) compris entre 80 et $95.10^{-7}/^\circ\text{C}$.

10 Il est communément admis que le verre n'a plus aucun comportement visqueux au-dessous d'une température caractéristique appelée température inférieure de recuisson (strain point), qui correspond à une viscosité de l'ordre de $10^{14,5}$ poises. De ce fait, cette température est un point de repère intéressant pour évaluer la tenue en température d'un verre. Grâce à la
15 combinaison des constituants telle qu'elle résulte de la définition de l'invention, les verres répondant à cette définition possèdent une température inférieure de recuisson supérieure d'au moins 25°C environ à celle d'un verre silico-sodo-calciqque classique. Pour la majorité des verres selon l'invention cet écart est d'au moins 45 à 50°C.

20 Cette combinaison de constituants permet également d'obtenir des verres dont le coefficient de dilatation reste du même ordre de grandeur que celui d'un verre silico-sodo-calciqque traditionnel.

Les verres selon l'invention présentent également l'avantage de pouvoir être fondus et transformés en ruban de verre à des températures voisines de celles adoptées pour la fabrication d'un verre silico-sodo-calcique classique.

A cet égard SiO_2 joue un rôle essentiel. Dans le contexte de l'invention
5 la teneur en SiO_2 ne doit pas excéder environ 68% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Par ailleurs, il a été observé, dans le cadre de l'invention, que l'augmentation de la teneur en SiO_2 ne favorise pas l'élévation de la température inférieure de recuisson du
10 verre. Au-dessous de 45% en poids de SiO_2 , la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante. Les verres selon l'invention qui fondent le plus facilement, dont les viscosités se prêtent le mieux au flottage du verre sur un bain de métal fondu, et qui présentent les températures inférieures de recuisson les plus élevées, comprennent entre 45 et 59% de SiO_2 .

15 L'alumine joue un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. Le pourcentage de Al_2O_3 ne doit pas excéder 20% sous peine de rendre trop difficile la fusion et d'augmenter dans des proportions inacceptables la viscosité du verre aux températures élevées.

20 ZrO_2 joue également un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. Le pourcentage de ZrO_2 ne doit pas excéder 20% sous peine de rendre trop difficile la fusion. Si cet oxyde est difficile à fondre, il présente l'avantage de ne pas augmenter la viscosité des
25 verres selon l'invention aux températures élevées. Cela permet d'éviter d'introduire dans ces verres des oxydes tel que B_2O_3 , dont l'un des effets est de réduire la viscosité du verre, ou d'augmenter la teneur des oxydes alcalins qui ont le même effet.

D'une façon globale la fusion des verres selon l'invention reste dans des
30 limites de températures acceptables, sous réserve que la somme des teneurs des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 demeure égale ou inférieure à 70%. Par limites

- 5 -

acceptables, il faut entendre que la température du verre correspondant à $\log \eta = 1,6$ ne dépasse pas environ 1630°C et de préférence 1590°C.

Parmi les verres de la présente invention certains comprennent de l'alumine et, éventuellement, de la zircone, d'autres comprennent de la zircone et, éventuellement de l'alumine. Afin de les distinguer dans la suite de la description, les premiers seront qualifiés d'alumineux, les seconds de zirconifères.

les verres dits alumineux comprennent les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	45 à 68 %
Al ₂ O ₃	2 à 20 %
ZrO ₂	0 à 20 %
B ₂ O ₃	0,5 à 4 %
Na ₂ O	4 à 11 %
K ₂ O	3,5 à 7 %
CaO	1 à 13 %
MgO	1 à 8 %

- 10 la somme des teneurs des oxydes SiO₂, Al₂O₃ et ZrO₂ demeurant égale ou inférieure à 70%, la somme des teneurs des oxydes alcalins Na₂O et K₂O étant égale ou supérieure à 8%, ladite composition comprenant éventuellement les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que :

$$11\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 24\%$$

- 15 Cette famille de verres se distingue notamment par la présence systématique de B₂O₃. En effet, cet oxyde, en tant qu'oxyde formateur de réseau, peut être ajouté ou se substituer à SiO₂. Il diminue la température de fusion du mélange vitrifiable ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées. Il diminue aussi l'aptitude du verre à dévitrifier, en particulier il permet
- 20 d'éviter l'élévation de la température de liquidus. Cet effet, joint à la diminution de la viscosité, permet de conserver un écart suffisant entre la température de formage du verre et sa température de liquidus. Dans la technique du verre flotté en particulier, il est important que la température de

- 6 -

liquidus du verre demeure égale ou inférieure à la température correspondant à $\log \eta = 3,5$, ce qui est le cas des verres selon l'invention. D'une manière plus précise les verres selon l'invention présente une température correspondant à $\log \eta = 3,5$ égale ou inférieure à environ 1220°C et de préférence 1170°C.

- 5 La teneur en B_2O_3 n'excède pas environ 4% car, au-delà de cette valeur, la volatilisation du bore en présence d'oxydes alcalins lors de l'élaboration du verre peut devenir non négligeable. Dans cette famille de verres selon l'invention, la somme des teneurs des oxydes Al_2O_3 et ZrO_2 est avantageusement égale ou supérieure à 5%. La somme des teneurs de ces
10 oxydes est comprise, de préférence, entre 8 et 22%.

Les compositions de verre alumineux préférées selon l'invention comprennent les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO_2	45 à 59 %
Al_2O_3	5 à 18 %
ZrO_2	0 à 17 %
B_2O_3	0,5 à 4 %
Na_2O	4 à 10 %
K_2O	3,5 à 7 %
CaO	1 à 12 %
MgO	1 à 7 %

- la somme des teneurs des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 demeurant inférieure ou
15 égale à 70%, la somme des teneurs des oxydes alcalins étant égale ou supérieure à 10%, lesdites compositions comprenant éventuellement les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que :

$$14\% \leq MgO + CaO + BaO + SrO \leq 22\%$$

- lesdites compositions de verre présentant une température inférieure de
20 recuisson (strain point) égale ou supérieure à 550°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ C}$) compris entre 85 et $95.10^{-7}/^\circ C$.

Les verres dits zirconifères comprennent les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

- 7 -

SiO ₂	45 à 63 %
ZrO ₂	6,5 à 20 %
Al ₂ O ₃	0 à 18 %
Na ₂ O	4 à 12 %
K ₂ O	3,5 à 7 %
CaO	1 à 13 %
MgO	1 à 8 %

la somme des teneurs des oxydes SiO₂, ZrO₂ et Al₂O₃ demeurant égale ou inférieure à 70%, la somme des teneurs des oxydes alcalins Na₂O et K₂O étant égale ou supérieure à 8%, ladite composition comprenant éventuellement les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que

$$5 \quad 11\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 24\%$$

ladite composition présentant une température inférieure de recuisson (strain point) égale ou supérieure à environ 530°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$) compris entre 80 et 95.10⁻⁷/°C.

Dans cette famille de verres la teneur en SiO₂ est fonction de la présence d'autres oxydes également difficiles à fondre comme ZrO₂ et, éventuellement, Al₂O₃. Ainsi leur teneur maximale en SiO₂ ne doit pas excéder environ 63% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Par ailleurs, il a été observé, dans le cadre de l'invention, que l'augmentation de la teneur en SiO₂ ne favorise pas l'élévation de la température inférieure de recuisson du verre. Au-dessous de 45% en poids de SiO₂, la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante.

Les verres zirconifères selon l'invention qui fondent le plus facilement, dont les viscosités se prêtent le mieux au flottage du verre sur un bain de métal fondu, et qui présentent les températures inférieures de recuisson les plus élevées, comprennent entre 45 et 59% de SiO₂.

Comme pour les verres alumineux il a été constaté que la fusion des verres zirconifères reste dans des limites de températures acceptables, sous réserve que la somme des oxydes SiO₂, Al₂O₃ et ZrO₂ demeure égale ou

inférieure à 70%. Par limites acceptables, il faut entendre que la température du verre correspondant à $\log \eta = 1,6$ ne dépasse pas environ 1630°C et de préférence 1590°C.

Dans les verres zirconifères selon l'invention la somme des oxydes Al_2O_3 et ZrO_2 est avantageusement égale ou supérieure à 8%, de préférence, comprise entre 8 et 22%. Leur teneur en ZrO_2 est avantageusement comprise entre 8 et 15%.

Ces verres zirconifères se distinguent en particulier des verres alumineux selon l'invention par l'absence de bore car, contrairement à Al_2O_3 , la présence d'une teneur même élevée en ZrO_2 dans les verres de l'invention n'a pas pour effet d'augmenter leur viscosité aux températures élevées.

Les verres zirconifères selon l'invention présentent également l'avantage d'être bien adaptés aux techniques de fusion associées au procédé de flottage du verre sur un bain de métal fondu. En effet, il est apparu que ces verres conduisent à une faible corrosion des réfractaires, du type AZS (alumine-zircone-silice), habituellement utilisés dans ce type de four. Ces verres garantissent ainsi une optimisation de la durée d'utilisation du four.

Les compositions de verre zirconifères préférées selon l'invention comprennent les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO_2	45 à 59 %
ZrO_2	8 à 15 %
Al_2O_3	0 à 10 %
Na_2O	4 à 10 %
K_2O	3,5 à 7 %
CaO	1 à 12 %
MgO	1 à 7 %

la somme des teneurs des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 demeurant inférieure ou égale à 70%, la somme des teneurs des oxydes alcalins étant égale ou supérieure à 10%, lesdites compositions comprenant éventuellement les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que :

- 9 -

$$14\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 22\%$$

lesdites compositions de verre présentant une température inférieure de recuisson (strain point) égale ou supérieure à 550°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$) compris entre 82 et $95 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$.

- 5 D'une façon générale, l'influence des autres oxydes sur l'aptitude des verres selon l'invention à être fondus et flottés sur un bain métallique, ainsi que sur leur propriétés, est la suivante :

Les oxydes Na_2O et K_2O permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leurs viscosités aux températures élevées
10 dans les limites indiquées précédemment. Pour ce faire, la somme des teneurs de ces oxydes demeure égale ou supérieure à environ 8%. Par rapport à un verre silico-sodo-calcique ordinaire la présence simultanée de ces deux oxydes dans les verres selon l'invention, parfois dans des proportions voisines, permet d'augmenter considérablement leur résistance chimique, plus précisément leur
15 résistance hydrolytique, ainsi que leur résistivité. L'augmentation de la résistivité des verres est intéressante dans certaines applications, plus précisément lorsqu'ils servent de substrat pour les écrans à cathode froide. Dans ces écrans prennent naissance des champs électriques de surface qui provoquent une concentration localisée d'électrons. Cette concentration peut
20 provoquer en réaction une migration indésirable des alcalins si la résistivité du verre est insuffisante, comme dans le cas d'un verre silico-sodo-calcique ordinaire.

Les oxydes alcalino-terreux introduits dans les verres selon l'invention ont pour effet globalement d'élever la température inférieure de recuisson,
25 c'est la raison pour laquelle la somme de leurs teneurs pondérales doit être au moins égale à 11%. Au-delà de 30% environ l'aptitude des verres à dévitrifier peut s'amplifier dans des proportions incompatibles avec le procédé de flottage sur bain métallique. Afin de maintenir la dévitrification des verres dans des limites acceptables leurs teneurs pondérales en CaO et MgO ne doivent
30 pas excéder respectivement 13 et 8%. La teneur en MgO est, de préférence, égale ou inférieure à 5%.

MgO, CaO et à un degré moindre SrO permettent d'élever la température inférieure de recuisson ; BaO et SrO permettent d'augmenter la résistance chimique des verres selon l'invention ainsi que leur résistivité. BaO a également pour effet de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées.

Les avantages présentés par les compositions de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples rassemblés dans les tableaux n° 1 et 2 en annexe.

Le verre n° 1 correspond à une composition de verre silico-sodo-calcique classique utilisée pour fabriquer un ruban de verre selon le procédé du verre flotté sur un bain de métal fondu ; le verre n° 2 correspond à un verre borosilicate connu. Les verres n° 3 à 13 illustrent les compositions de verre selon l'invention. La température inférieure de recuisson T_i , le coefficient de dilatation, les viscosités et la température de liquidus ainsi que la résistance hydrolytique (DGG) et la résistivité ont été mesurés selon des méthodes bien connues de l'homme de l'art.

Comme le montre les exemples, les caractéristiques de viscosité et de liquidus des verres selon l'invention sont suffisamment proches de celles du verre de référence pour pouvoir être élaborés et transformés en ruban pratiquement dans les mêmes conditions que ce dernier.

Ainsi, par la technique du verre flotté, les verres selon l'invention sont obtenus sous la forme d'un ruban d'épaisseur strictement contrôlée, qui peut varier de 0,5 mm à 10 mm. Des feuilles sont découpées au format désiré dans ledit ruban, avant d'être soumise à un traitement thermique ayant pour objet de stabiliser les dimensions desdites feuilles. Ces feuilles sont alors prêtes pour servir de substrat qui supportera le dépôt de différentes couches et les traitements thermiques qu'exigent leur fixation.

Ces feuilles ou plaques, après avoir subi une trempe thermique, peuvent être associées en vitrages isolants ou en vitrages feuilletés. Ces vitrages isolants sont constitués de plaques associées deux à deux à l'aide d'un profilé intercalaire collé et leur technique de montage dans le châssis qui les supporte

- 11 -

est telle que lors de l'exposition à des flammes, le bord de la plaque du côté du feu est exposé instantanément ou, en tous cas, à bref délai, au rayonnement thermique et aux flammes elles-mêmes, ce qui permet de limiter les contraintes thermiques qui s'établissent habituellement dans une plaque lorsqu'elle est davantage chauffée au centre que sur ses bords. L'association d'une trempe thermique de bonne qualité et du montage en question permet à un tel vitrage de rester en place suffisamment longtemps pour satisfaire aux normes en vigueur.

Les vitrages feuilletés sont réalisés par l'association de plaques à l'aide d'un film plastique intercalaire ; en général, les plaques de verre utilisées sont aussi trempées thermiquement.

TABLEAU N° 1

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8
SiO ₂	71,7	81,0	60,9	66,6	53,6	46,9	51,1	48,5
Al ₂ O ₃	0,6	2,2	5,7	3,0	10,0	18,0	12,0	14,8
ZrO ₂					2,0		1,9	2,0
B ₂ O ₃		13	3,5	3,4	2,2	3,5	1,7	2,3
Na ₂ O	13,9	3,6	5,5	9,6	5,2	4,7	4,7	5,3
K ₂ O		0,2	6,2	4,1	6,2	6,2	6,8	6,5
MgO	4,1		4,2	6,7	4,2	3,0	3,7	3,8
CaO	9,5		6,8	6,6	6,8	7,5	6,8	6,6
SrO			4,4		7,0	7,2	7,6	7,0
BaO			2,8		2,8	3,0	3,7	3,2
T _i (°C)	507	510	540	531	580	579	577	582
T(log η = 7,6) (°C)	725	821						830
α (x10 ⁻⁷ /°C)	88,5	32	84,5	80,5	84,0	86,0	88,5	88,0
Log ρ (Ω.cm) (à 250°C)	6,6		—					8,7
D.G.G. (mg)	30				7			
T(log η = 1,6) (°C)	1550	> 1800	1566	1579	1584	1559	1554	1546
T(log η = 3,5) (°C)	1085		1113	1119	1156	1160	1159	1162
T _{liquidus} (°C)	1020		1060	1110	1120	1100	1120	1120

- 13 -
TABLEAU N° 2

	N° 1	N° 2	N° 9	N° 10*	N° 11*	N° 12*	N° 13*
SiO ₂	71,7	81,0	54,6	52,0	53,05	52	52
Al ₂ O ₃	0,6	2,2	3,0	4,0	3,25	2	5,0
ZrO ₂			10,0	11,0	9,25	5	4
B ₂ O ₃		13					
Na ₂ O	13,9	3,6	6,0	7,0	4,25	4,0	5,0
K ₂ O		0,2	6,9	5,0	6,05	8,0	6,0
MgO	4,1		4,2	7,0	2,05	4,0	5,0
CaO	9,5		3,5	9,0	7,2	8,0	10,0
SrO			8,0	3,0	9,15	9,0	7,0
BaO			3,8	2,0	5,75	8,0	6,0
T _i (°C)	507	510	606	600	612	574	575
T(log η = 7,6) (°C)	725	821					
α (x10 ⁻⁷ /°C)	88,5	32	81,5	84	81,5	93,5	91,3
Log ρ (Ω.cm) (à 250°C)	6,6		9,7	9,65	10,7	11,3	10,7
D.G.G. (mg)	30						
T(log η = 1,6) (°C)	1550	> 1800	1554	1450	1539	1413	1415
T(log η = 3,5) (°C)	1085		1192	1120	1172	1078	1072
T _{liquidus} (°C)	1020			1360	1120		

« * » n° 10 à 13 - Compositions théoriques

REVENDICATIONS

1. Composition de verre destinée à la fabrication de substrat ou de plaque thermiquement stable, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	45 à 68 %
Al ₂ O ₃	0 à 20 %
ZrO ₂	0 à 20 %
B ₂ O ₃	0 à 10 %
Na ₂ O	2 à 12 %
K ₂ O	3,5 à 9 %
CaO	1 à 13 %
MgO	0 à 8 %

- 5 la somme des teneurs des oxydes SiO₂, Al₂O₃ et ZrO₂ demeurant égale ou inférieure à 70%, la somme des teneurs des oxydes Al₂O₃ et ZrO₂ étant égale ou supérieure à 2%, la somme des teneurs des oxydes alcalins Na₂O et K₂O étant égale ou supérieure à 8%, ladite composition comprenant éventuellement les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que :

$$10 \quad 11\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 30\%$$

ladite composition présentant une température inférieure de recuisson (strain point) égale ou supérieure à environ 530°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$) compris entre 80 et 95.10⁻⁷/°C.

- 15 2. Composition de verre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	45 à 68 %
Al ₂ O ₃	2 à 20 %
ZrO ₂	0 à 20 %
B ₂ O ₃	0,5 à 4 %
Na ₂ O	4 à 11 %
K ₂ O	3,5 à 7 %

- 15 -

CaO 1 à 13 %

MgO 1 à 8 %

la somme des teneurs des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 demeurant égale ou inférieure à 70%, la somme des teneurs des oxydes alcalins Na_2O et K_2O étant égale ou supérieure à 8%, ladite composition comprenant éventuellement les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que :

$$5 \quad 11\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 24\%$$

ladite composition présentant une température inférieure de recuisson (strain point) égale ou supérieure à environ 530°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$) compris entre 80 et $95.10^{-7}/^\circ\text{C}$.

3. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la somme des teneurs des oxydes Al_2O_3 et ZrO_2 qu'elle contient est égale ou supérieure à 5%.

4. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa teneur pondérale en SiO_2 est comprise entre 45 et 59%.

5. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

 SiO_2 45 à 59% Al_2O_3 5 à 18% ZrO_2 0 à 17% B_2O_3 0,5 à 4% Na_2O 4 à 10% K_2O 3,5 à 7%

CaO 1 à 12%

MgO 1 à 7%

la somme des teneurs des oxydes alcalins demeurant égale ou supérieure à 10%, ladite composition pouvant comprendre également les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que :

$$14\% \leq \text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 22\%$$

- 16 -

ladite composition présentant une température inférieure de recuisson (strain point) égale ou supérieure à environ 550°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$) compris entre 85 et $95 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$.

6. Composition de verre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	45 à 63 %
ZrO ₂	6,5 à 20 %
Al ₂ O ₃	0 à 18 %
Na ₂ O	4 à 12 %
K ₂ O	3,5 à 7 %
CaO	1 à 13 %
MgO	1 à 8 %

la somme des teneurs des oxydes SiO₂, ZrO₂ et Al₂O₃ demeurant égale ou inférieure à 70%, la somme des teneurs des oxydes alcalins Na₂O et K₂O étant égale ou supérieure à 8%, ladite composition comprenant éventuellement les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que

$$11\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 24\%$$

ladite composition présentant une température inférieure de recuisson (strain point) égale ou supérieure à environ 530°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$) compris entre 80 et $95 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$.

7. Composition de verre selon la revendication 6, caractérisée en ce que la somme des teneurs des oxydes ZrO₂ et Al₂O₃ qu'elle contient est égale ou supérieure à 8%.

8. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisée en ce que la teneur en ZrO₂ est comprise entre 8 et 15%.

9. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que sa teneur pondérale en SiO₂ est comprise entre 45 et 59%.

- 17 -

10. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	45 à 59%
ZrO ₂	8 à 15%
Al ₂ O ₃	0 à 10%
Na ₂ O	4 à 10%
K ₂ O	3,5 à 7%
CaO	1 à 12%
MgO	1 à 7%

la somme des teneurs des oxydes alcalins demeurant égale ou supérieure à 10%, ladite composition pouvant comprendre également les oxydes BaO et/ou SrO dans des proportions telles que :

$$14\% \leq \text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 22\%$$

ladite composition présentant une température inférieure de recuisson (strain point) égale ou supérieure à environ 550°C et un coefficient de dilatation ($\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$) compris entre 85 et 95.10⁻⁷/°C.

11. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la somme des teneurs des oxydes Al₂O₃ et ZrO₂ qu'elle contient est comprise entre 8 et 22%.

12. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité correspondant à $\log \eta = 1,6$ à une température égale ou inférieure à 1630°C et, de préférence, à 1590°C.

13. Composition de verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité correspondant à $\log \eta = 3,5$ à une température égale ou inférieure à 1220°C et, de préférence, à 1170°C.

- 18 -

14. Composition de verre selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle présente une température de liquidus égale ou inférieure à la température correspondant à la viscosité $\log \eta = 3,5$.

5 15. Utilisation des compositions de verre telles que définies par l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la fabrication de substrat pour écran émissif à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.

10 16. Utilisation des compositions de verre telles que définies par l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la fabrication de vitrage anti-feu réalisé à partir de plaque ou feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 95/01347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03C3/091 C03C3/093 C03C3/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 592 237 (PILKINGTON PLC) 13 April 1994 see the whole document ---	1-11,14,15
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 2, 11 July 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 9786h, NIKULIN ET AL. 'heat-absorbing glass' page 240; see abstract & SU,A,998 401 23 February 1983 --- -/--	1-6,9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 1996

Date of mailing of the international search report

16.02.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 95/01347

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 18, 2 May 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 148473a, MKRTCHYAN ET AL. 'glass' page 309; see abstract & SU,A,975 618 23 November 1982 ---	1-6,9
A	EP,A,0 131 399 (CORNING GLASS WORKS) 16 January 1985 see the whole document ---	1,2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 14, 8 April 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127726u, YUNUSOV ET AL. 'glass' page 323; see abstract & SU,A,1 604 763 7 November 1980 ---	1,2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 24, 16 December 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 261840a, NAGAI ET AL. 'weather-resistant alkali metal silicate sealing glass for stainless steel' page 365; see abstract & JP,A,03 183 638 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 9 August 1991 ---	1,2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 20, 13 November 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 179611, MINORA ET AL. 'surface tempering of glass' page 342; see abstract & JP,A,01 148 730 (TOSHIBA GLASS CO.) 12 June 1989 ---	1,2
A	US,A,4 015 966 (WEAVER) 5 April 1977 see the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 95/01347

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-592237	13-04-94	CA-A- 2107946 JP-A- 6256027	10-04-94 13-09-94
EP-A-131399	16-01-85	JP-A- 60021831	04-02-85
US-A-4015966	05-04-77	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 95/01347

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C03C3/091 C03C3/093 C03C3/087

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 592 237 (PILKINGTON PLC) 13 Avril 1994 voir le document en entier ---	1-11,14,15
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 2, 11 Juillet 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 9786h, NIKULIN ET AL. 'heat-absorbing glass' page 240; voir abrégé & SU,A,998 401 23 Février 1983 --- -/--	1-6,9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- 'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- 'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- 'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- '&' document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 Janvier 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

1 6 02 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale:
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/FR 95/01347

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 18, 2 Mai 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 148473a, MKRTCHYAN ET AL. 'glass' page 309; voir abrégé & SU,A,975 618 23 Novembre 1982 ---	1-6,9
A	EP,A,0 131 399 (CORNING GLASS WORKS) 16 Janvier 1985 voir le document en entier ---	1,2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 14, 8 Avril 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127726u, YUNUSOV ET AL. 'glass' page 323; voir abrégé & SU,A,1 604 763 7 Novembre 1980 ---	1,2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 24, 16 Décembre 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 261840a, NAGAI ET AL. 'weather-resistant alkali metal silicate sealing glass for stainless steel' page 365; voir abrégé & JP,A,03 183 638 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 9 Août 1991 ---	1,2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 20, 13 Novembre 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 179611, MINORA ET AL. 'surface tempering of glass' page 342; voir abrégé & JP,A,01 148 730 (TOSHIBA GLASS CO.) 12 Juin 1989 ---	1,2
A	US,A,4 015 966 (WEAVER) 5 Avril 1977 voir le document en entier -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande nationale No
PCT/FR 95/01347

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-592237	13-04-94	CA-A- 2107946 JP-A- 6256027	10-04-94 13-09-94
EP-A-131399	16-01-85	JP-A- 60021831	04-02-85
US-A-4015966	05-04-77	AUCUN	